

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : H01M 8/10, 8/02	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/21777  (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. Mai 1998 (22.05.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE97/02551 (22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1997 (05.11.97)  (30) Prioritätsdaten: 196 46 487.0 11. November 1996 (11.11.96) DE  (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GMBH [DE/DE]; D-52425 Jülich (DE).  (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DOHLE, Hendrik [DE/DE]; Cäcilienstrasse 53 a, D-52249 Eschweiler (DE). PEI- NECKE, Volker [DE/DE]; Plochingen Strasse 28, D-73730 Esslingen (DE). BUSENBENDER, Ilona [DE/DE]; Hu- bertusstrasse 43, D-52064 Aachen (DE). KELS, Thorsten [DE/DE]; Mühlenend 15, D-52428 Jülich (DE).  (74) Anwalt: KÖNIG, Werner, E.; Habsburgerallee 23-25, D-52064 Aachen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, NO, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> <i>Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen</i> <i>Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen</i> <i>eintreffen.</i>

(54) Title: **FUEL CELL ELECTRODE-ELECTROLYTE UNIT**

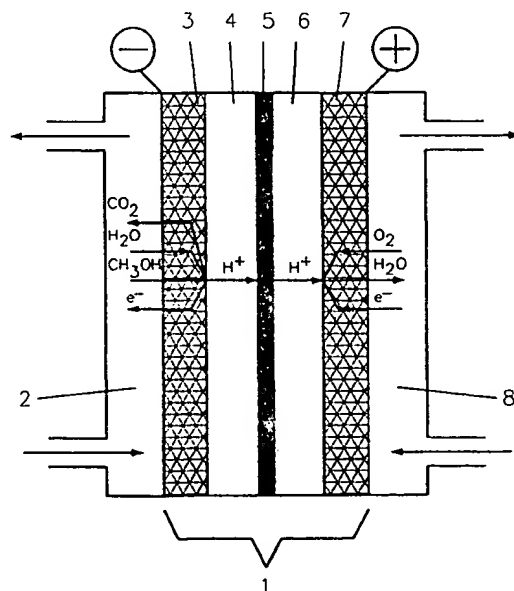
(54) Bezeichnung: **ELEKTRODEN-ELEKTROLYT-EINHEIT FÜR EINE BRENNSTOFFZELLE**

(57) Abstract

One disadvantage of known fuel cell electrolyte layers is that they do not only let hydrogen ions (protons) through but do the same in part with regard to hydrate sheaths or a part of the fuel. In methanol driven fuel cells the electrolyte enables methanol molecules to pass through. The problem is solved by an electrode-electrolyte unit wherein the electrolyte is divided up into two electrolyte layers (4, 6) with a blocking layer (5) in between. The blocking layer is made from a non-porous or closed pore material which absorbs protons on one side, emits them on the opposite side and is impervious to all other substances. Preferably, the blocking layer (5) is made from a palladium silver alloy. The electrode-electrolyte unit is suitable for fuel cells involving the use of a fuel whose protons can be catalytically separated on the anode, e.g. hydrogen or methanol.

(57) Zusammenfassung

Ein Nachteil der bekannten Elektrolytschichten von Brennstoffzellen ist, daß nicht nur Wasserstoffionen (Protonen) passieren können, sondern teilweise auch die Hydrathüllen der Wasserstoffionen oder ein Teil des Brennstoffs. Bei methanolbetriebenen Brennstoffzellen werden Methanolkoleküle vom Elektrolyt durchgelassen. Das Problem wird mit einer Elektroden-Elektrolyt-Einheit beherrscht, bei der der Elektrolyt in zwei Elektrolytschichten (4, 6) aufgeteilt ist, zwischen denen eine Sperrschicht (5) aus einem porenfreien oder geschlossenporigen, auf der einen Seite protonenaufnehmenden und auf der gegenüberliegenden Seite protonenabgebenden, für alle sonstigen Stoffe undurchlässigen Material angeordnet ist. Die Sperrschicht (5) besteht bevorzugt aus einer Palladium-Silber-Legierung. Die Elektroden-Elektrolyt-Einheit ist für Brennstoffzellen geeignet, für die ein Brennstoff verwendet wird, von dem an der Anode Protonen katalytisch abgespalten werden, z.B. Wasserstoff oder Methanol.



# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

## ELEKTRODEN-ELEKTROLYT-EINHEIT FÜR EINE BRENNSTOFFZELLE

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine Elektroden-Elektrolyt-Einheit für eine Brennstoffzelle, bestehend aus einem protonenleitfähigen Elektrolyt, der auf einer Seite mit einer katalytisch aktiven Anode und auf der gegenüberliegenden Seite mit einer katalytisch aktiven Kathode versehen ist, und die mit einem Brennstoff arbeitet, von dem an der Anode Protonen abgespalten werden. Als Brennstoff kann z. B. Wasserstoff oder Methanol dienen. Als Elektrolyte kommen Membranen oder andere, z. B. aus Keramik bestehende Festelektrolyte oder Flüssigelektrolyte in Frage.

Brennstoffzellen sind Systeme, die chemische in elektrische Energie umwandeln. Das zentrale elektrochemische Funktionselement einer Brennstoffzelle ist die Elektroden-Elektrolyt-Einheit. Eine solche Elektroden-Elektrolyt-Einheit mit einem keramischen Feststoffelektrolyten ist z. B. aus DE 40 33 286 A1 bekannt. Weitere protonenleitfähige Feststoffelektrolyte in Form von Oxiden oder Fluoriden werden in DE 39 29 730 C2 = EP 0 417 464 A1 vorgeschlagen.

25

Membranbrennstoffzellen weisen eine ionenleitfähige Membran auf, die zwischen zwei katalytisch aktiven Elektroden, der Anode und der Kathode, angeordnet ist. Als Membran wird beispielsweise ein polymeres Material benutzt. Als Anodenmaterial wird bevorzugt Platin oder eine Platin-Ruthenium-Legierung, als Kathodenmaterial Platin verwendet. Das Anoden- und Kathodenmaterial wird entweder naßchemisch auf der Membran abgeschieden oder es liegt in Pulverform vor und wird mit der Membran heißverpreßt.

35

In der DE-PS 42 41 150 sind Verfahren beschrieben, nach denen derartige Membran-Elektroden-Einheiten hergestellt werden können.

- 2 -

Bei einer Brennstoffzelle, die, wie eingangs angegeben, direkt mit Methanol betrieben wird, sogenannte Direkt-Methanol-Brennstoffzellen, oder mit einem anderen Brennstoff, von dem an der Anode der Membran-Elektroden-Einheit Protonen abgespalten werden, durchdringen diese die Elektrolytschicht und reagieren auf der Kathodenseite mit dem dort zugeführten Sauerstoff unter Bildung von Wasser. Analog funktionieren Brennstoffzellen, die mit Wasserstoff betrieben werden.

10

Ein Nachteil der bekannten Brennstoffzellen ist, daß nicht nur die Ionen den Elektrolyt passieren können, sondern teilweise auch die Hydrathüllen der Wasserstoffionen oder ein Teil des Brennstoffs. Bei methanolbetriebenen Brennstoffzellen werden Methanolkoleküle von dem Elektrolyt durchgelassen.

15

Der Nachteil ist, daß das Methanol einmal die Kathode vergiftet, was zu einer verminderten Zellspannung führt, und zum anderen der oxidierbare Anteil des Methanols an der Anode vermindert wird, wodurch der Brennstoff-Ausnutzungsgrad der Brennstoffzelle reduziert wird.

20

Bei Wasserstoffbrennstoffzellen tritt durch die Wasserver schleppung eine Austrocknung der Anode ein, was zu einer Leistungsminderung führt. Es ist deshalb erforderlich, den Wasserstoff zusätzlich zu befeuchten.

25

Bisherige Lösungsansätze des Problems der Methanoldiffusion bestehen bei Direkt-Methanol-Brennstoffzellen zum Teil darin, durch eine Verbesserung der Anodenkinetik, z.B. durch eine entsprechende Aktivität der Anode, das Methanol vollständig an der Anode umzusetzen, damit sich an der Phasengrenze Anode/Elektrolyt eine niedrige Methanolkonzentration einstellt. Dadurch soll eine Reduzierung der in die Elektrolytschicht eindringenden und diese durchdringenden Methanolmenge erreicht werden. Es sind aber bislang keine Anodenstrukturen bekanntgeworden, die das Diffundieren von Metha-

30

35

- 3 -

not in allen Betriebszuständen ausreichend verhindern könnten.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Elektroden-  
5 Elektrolyt-Einheit der eingangs genannten Art anzugeben, bei der das Durchdringen des verwendeten Brennstoffs oder das Durchdringen von Wasser durch die Elektrolytschicht verhindert wird.

10 Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der Elektrolyt in zwei Elektrolytschichten aufgeteilt ist, zwischen denen eine ein- oder mehrlagige Sperrschicht aus einem porenfreien oder geschlossenporigen, auf der einen Seite protonenaufnehmenden und auf der gegenüberliegenden Seite  
15 protonenabgebenden, für alle sonstigen Stoffe undurchlässigen Material angeordnet ist.

Je nach den Erfordernissen können die Elektrolytschichten gleich oder verschieden dick sein und aus dem gleichen, z.  
20 B. polymeren, oder aus verschiedenartigen Materialien hergestellt sein.

Die Sperrschicht ist insbesondere für Methanol und Wasser undurchlässig. Als geeignetes Sperrschichtmaterial hat sich  
25 eine Palladium-Silber-Legierung erwiesen.

Der Silberanteil in der Legierung beträgt bevorzugt mindestens 25 Gew.-%. Die Wasserstoffionen (Protonen) können durch diese Sperrschicht mit geringem Widerstand quasi diffundieren, indem sie auf einer Seite zu Wasserstoff rekombinieren, der die Sperrschicht dann durchdringt und auf der gegenüberliegenden Seite wieder dissoziiert wird, während andere Stoffe mit hohen Molekülgrößen, hier insbesondere Wasser und Methanol, zurückgehalten werden. Die freigesetzten Elektronen wandern zurück an die die Protonen aufnehmende Seite.  
30  
35

- 4 -

Als Sperrschicht wird bevorzugt eine Folie mit einer Dicke von 5-50  $\mu\text{m}$  verwendet.

- 5 Eine vorteilhafte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, die Sperrschicht auf beiden Seiten mit einer katalytisch aktiven, porösen Schicht mit hoher wirksamer Oberfläche zu beschichten.
- 10 Die poröse Schicht auf der der Anode zugewandten Seite hat dabei die Funktion, daß eine genügende Menge Wasserstoff gelöst wird, während die poröse Schicht auf der der Kathode zugewandten Seite bewirkt, daß die elektrochemisch wirksame Oberfläche vergrößert wird.
- 15 Diese poröse Schicht bzw. diese porösen Schichten können in an sich bekannter Weise beispielsweise durch elektrochemische Abscheidung aufgebracht werden oder sie liegen in Form eines Pulvers vor, das auf die Sperrschicht aufgebracht
- 20 wird. Als Material für die poröse Schicht kommen wiederum eine Palladium-Silber-Legierung, Platin, eine Platin-Ruthenium-Legierung oder ein oder mehrere Elemente der VIII. Hauptgruppe des Periodensystems oder deren Legierungen in Frage.
- 25 Das Zusammenfügen des Sperrschichtverbundes mit den weiteren Elementen der Elektroden-Elektrolyt-Einheit geschieht dann in der bereits bekannten Weise, wie sie z. B. für Membran-Elektroden-Einheiten in mehreren Varianten in der oben
- 30 erwähnten Druckschrift beschrieben ist.

Eine weitere vorteilhafte Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Elektroden-Elektrolyt-Einheit, insbesondere bei Membranbrennstoffzellen und hier insbesondere für Wasserstoff-Sauerstoff-Brennstoffzellen, besteht darin, daß die Sperrschicht so dick gestaltet wird, daß sie wesentlich zur mechanischen Stabilität der Elektroden-Elektrolyt-Einheit beiträgt. Günstige Werte sind 10-50  $\mu\text{m}$ . Dies erlaubt, die

- 5 -

angrenzenden Polymerschichten sehr dünn (5-20 µm) zu halten, wodurch deren Protonenleitfähigkeit begünstigt wird. Ohne die Sperrschicht hat man insbesondere bei dünnen Polymermembranen das Problem, daß Sauerstoff von der Kathode zur Anode  
5 diffundieren kann, wodurch die Leistung der Brennstoffzelle gemindert wird.

Die Erfindung soll nachstehend anhand eines Ausführungsbeispiels einer Membranbrennstoffzelle näher erläutert werden.  
10 In den zugehörigen Zeichnungen zeigen

Fig.1 den schematischen Aufbau einer Membranbrennstoffzelle und

15 Fig.2 ein Schema für die Vorgänge an und in der Sperrschicht der Membran-Elektroden-Einheit.

Die erfindungsgemäße Elektroden-Elektrolyt-Einheit, hier eine Membran-Elektroden-Einheit 1, wie sie in Fig. 1 gezeigt  
20 ist, grenzt an einen Anodenraum 2, zu dem ein Methanol-Wasser-Gemisch als Brennstoff zugeführt wird. Das Methanol gelangt an eine Anode 3, an der durch die Anodenreaktion



25

Wasserstoffionen (Protonen), Elektronen und Kohlendioxid gebildet werden. Die Elektronen werden an der Anode durch einen hier nicht gezeigten Stromverteiler in einen äußeren (Verbraucher-)Stromkreis ab- und der Kathode zugeführt. Die  
30 Wasserstoffionen durchdringen eine anschließende Elektrolytschicht, die aus einer Polymermembran 4 besteht, wobei auch noch Methanol und Wasser mitverschleppt werden. Durch eine daran anschließende erfindungsgemäße Sperrschicht 5 aus einer Palladium-Silber-Legierung werden Methanol und Wasser  
35 zurückgehalten, während die Protonen quasi diffundieren können (siehe die oben angegebene bzw. weiter unten noch einmal näher erklärte Funktionsweise).



- 6 -

Auf die Sperrschicht 5 folgt eine übliche Polymermembran 6, durch die die Wasserstoffionen zu einer Kathode 7 gelangen, an der sie mit dem Sauerstoff reagieren, der der Kathode 7 im Kathodenraum 8 zugeführt wird.

Die Membran-Elektroden-Einheit 1 wird auf folgende Weise hergestellt:

- 10 Auf eine dünne Palladium-Silber-Folie (ca. 5  $\mu\text{m}$ ) wird beidseitig durch elektrochemische Abscheidung eine rauhe und mikroporöse Palladium-Silber-Struktur mit einer Schichtdicke von jeweils ca. 3  $\mu\text{m}$  aufgebracht. Diese porösen Schichten 5a, 5b sind in Fig. 2 beidseits der Sperrschicht 5 angedeu-
- 15 tet. Die poröse Struktur ist erwünscht, um für die beiden erforderlichen elektrochemischen Reaktionen jeweils eine große Oberfläche zur Verfügung zu haben und einen Bereich zu schaffen, der sowohl elektronen- als auch ionenleitend ist.
- 20 Die so entstandene Zwischenschicht wird nun beidseitig mit einem ionenleitenden Polymer beschichtet. Dazu wird eine Lösung des Polymers in einer Wasser-Alkohol-Mischung mit einer Sprühpistole bei gleichmäßiger Verteilung langsam auf eine poröse Schicht aufgesprüht. Als Sprühgas kommt dabei
- 25 Stickstoff zum Einsatz. Die Polymerschicht sorgt für eine intensive Anbindung des ionenleitenden Polymers an die Oberfläche der Zwischenschicht, indem sie die porösen Zwischenräume an der Oberfläche der porösen Schicht ausfüllt. Nach dem Trocknen wird die andere Seite der Zwischenschicht auf
- 30 die gleiche Art und Weise behandelt.

Der so entstandene Sperrschicht-Polymer-Verbund (ca. 10-15  $\mu\text{m}$  dick) wird nun nach dem Trocknen der zweiten Seite mit zwei Polymermembranen 4 und 6 mittels eines Heißpreßverfahrens zur erfindungsgemäßen Membran verbunden. Dazu wird der

35 Verbund zwischen zwei Polymermembranen 4 und 6 (jeweils ca 50  $\mu\text{m}$  dick) eingelegt und durch Anwendung von Druck und Temperatur mit diesen verpreßt. Günstige Prozeßparameter sind

- 7 -

ein Druck von 200 bar, eine Temperatur von 130°C sowie eine Preßzeit von 10 Minuten.

5 Diese mit einer Sperrschicht versehene Membran kann nun in einer herkömmlichen Membran-Elektroden-Einheit Verwendung finden, indem sie auf ähnliche Weise mit einer Kathode versehen wird.

10 Der Wirkungsmechanismus der Sperrschicht kann folgendermaßen verstanden werden, wie nachfolgend anhand von Fig. 2 erklärt wird:

15 An der der Anode 3 zugewandten Seite rekombinieren die von der Anode 3 kommenden Wasserstoffionen  $2H^+$  (Protonen) an der Oberfläche der Sperrschicht 5, insbesondere in der oberen porösen Schicht 5a, wieder zu Wasserstoff  $H_2$  (Reduktion), der durch die Paladium-Silber-Folie hindurchdiffundiert. An der gegenüberliegenden Oberfläche (poröse Schicht 5b) wird er beim Austreten wieder zu Wasserstoffionen  $2H^+$  dissoziiert (Oxidation), wobei die an der Anodenseite eingefangenen freien Elektroden des Sperrschichtverbundes wieder abgegeben werden. Die freigesetzten Elektronen  $2e^-$  wandern durch die metallische Sperrschicht 5 hindurch wieder zur Anodenseite.

25 Vereinfacht läßt sich die eingebrachte Zwischenschicht als elektro-chemisches Hilfssystem betrachten, bei dem zwischen einer Hilfskathode (poröse Schicht 5a - Reduktion von Wasserstoffionen) und einer Hilfsanode (poröse Schicht 5b - Oxidation von Wasserstoff) sowohl Stofftransport als auch  
30 entgegengesetzt ablaufender Elektronentransport stattfinden.

Durch dieses Prinzip wird sichergestellt, daß nur Wasserstoffionen die Brennstoffzellen-Kathode erreichen können.

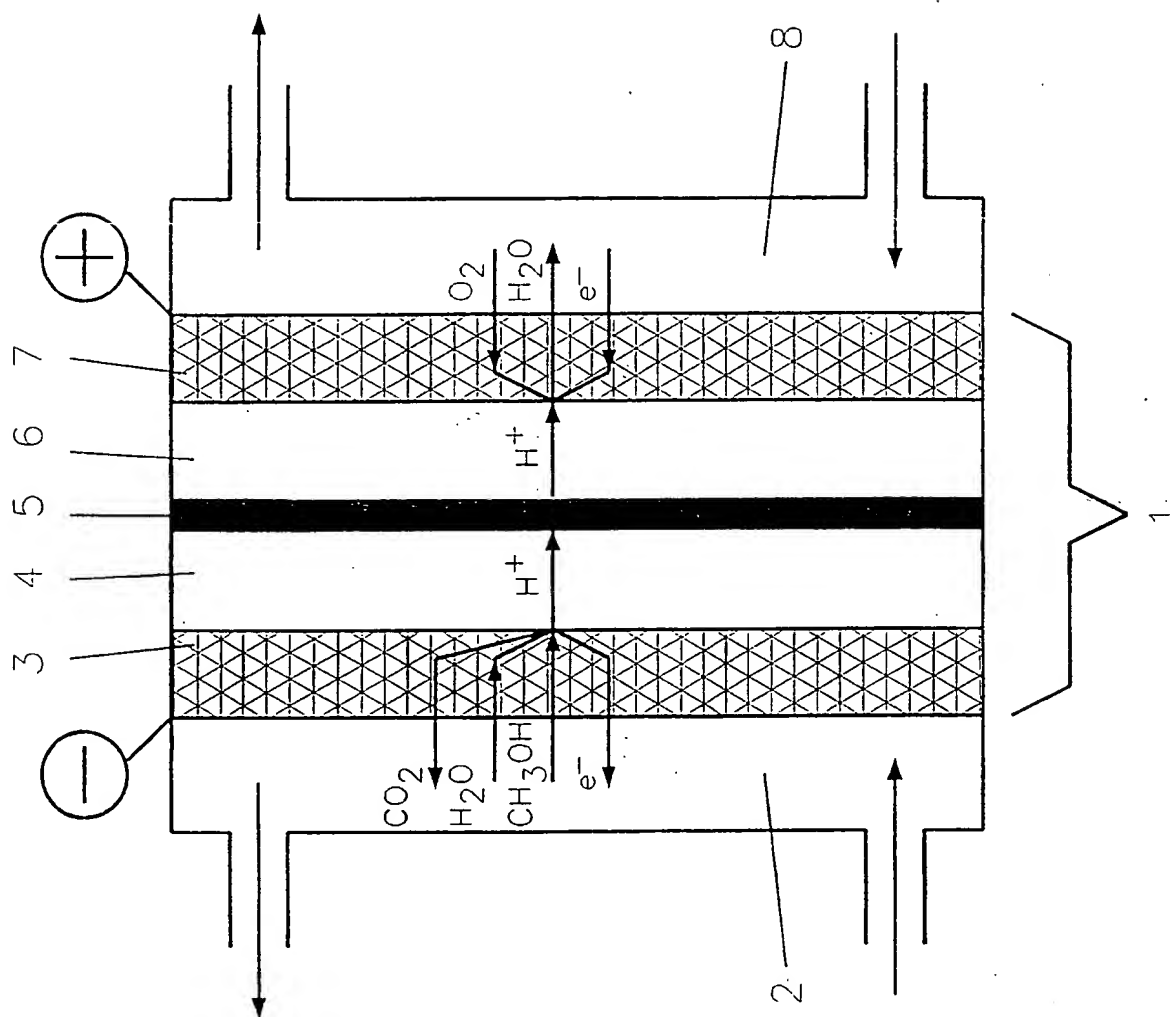
- 8 -

### Ansprüche

1. Elektroden-Elektrolyt-Einheit für eine Brennstoff-  
5 zelle, bestehend aus einem protonenleitfähigen Elektrolyt, der auf einer Seite mit einer katalytisch aktiven Anode (3) und auf der gegenüberliegenden Seite mit einer katalytisch aktiven Kathode (7) versehen ist, und die mit einem Brennstoff arbeitet, von dem an der Anode (3) Protonen abgespal-  
10 ten werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Elektrolyt in zwei Elektrolytschichten (4, 6) aufgeteilt ist, zwischen denen eine ein- oder mehrlagige Sperrschicht (5) aus einem porenfreien oder geschlossenporigen, auf der einen Seite protonenaufnehmenden und auf der gegenüberliegenden Seite  
15 protonenabgebenden, für alle sonstigen Stoffe undurchlässigen Material angeordnet ist.
2. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht (5) aus einer  
20 Palladium-Silber-Legierung besteht.
3. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der Silberanteil an der Legierung mindestens 25 Gew.-% beträgt.  
25
4. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht (5) eine Folie ist.
- 30 5. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie eine Dicke von 5-50 µm hat.
6. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der  
35 vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Sperrschicht (5) auf beiden Seiten mit einer katalytisch aktiven, porösen Schicht (5a, 5b) mit hoher wirksamer Oberfläche beschichtet ist.

- 9 -

7. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) durch elektrochemische Abscheidung aufgebracht ist.
- 5 8. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) in Form eines auf die Sperrschicht (5) aufgetragenen Pulvers vorliegt.
- 10 9. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) eine Dicke von 1-20 µm hat.
- 15 10. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) aus einer Palladium-Silber-Legierung besteht.
- 20 11. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) aus Platin besteht.
- 25 12. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) aus einer Platin-Ruthenium-Legierung besteht.
- 30 13. Elektroden-Elektrolyt-Einheit nach einem der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die poröse Schicht (5a, 5b) aus einem oder mehreren Elementen der VIII. Hauptgruppe des Periodensystems oder deren Legierungen besteht.



2 / 2

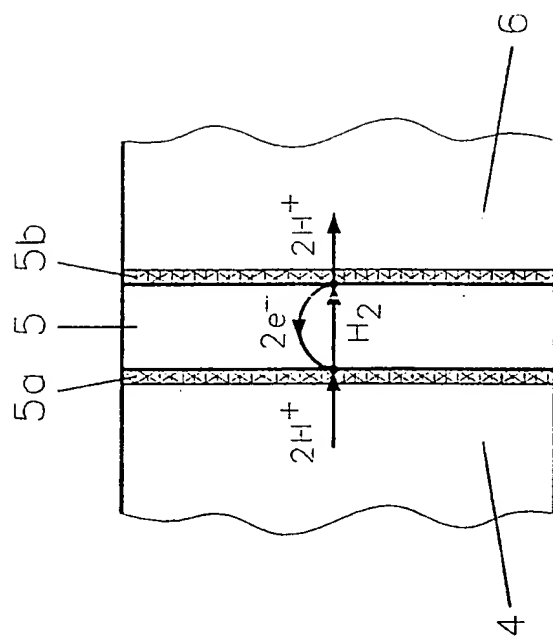


Fig. 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 97/02551

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 H01M8/10 H01M8/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 42 41 150 C (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG) 1 June 1994 cited in the application see abstract; figures 1,2; table 1 see page 8, line 14 - line 45 ---	1,6,9,11
A	WO 96 29752 A (DU PONT ;GROT WALTHER GUSTAV (US); RAJENDRAN GOVINDARAJULU (US)) 26 September 1996 see page 15, line 3 - line 30; figure 1 see page 4, line 10 - line 18; claims 1,4,13 -----	1,6,11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 1998

Date of mailing of the international search report

07/04/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Andrews, M

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 97/02551

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4241150 C	01-06-94	WO 9414203 A	23-06-94
		DE 59306542 D	26-06-97
		EP 0672305 A	20-09-95
		JP 8504293 T	07-05-96
		US 5723086 A	03-03-98
<hr/>			
WO 9629752 A	26-09-96	EP 0815606 A	07-01-98
<hr/>			



# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 97/02551

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 6 H01M8/10 H01M8/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 H01M

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 42 41 150 C (FRAUNHOFER GES. FÖRSCHUNG) 1. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Abbildungen 1, 2; Tabelle 1 siehe Seite 8, Zeile 14 - Zeile 45 -----	1, 6, 9, 11
A	WO 96 29752 A (DU PONT; GROT WALTHER GUSTAV (US); RAJENDRAN GOVINDARAJULU (US)) 26. September 1996 siehe Seite 15, Zeile 3 - Zeile 30; Abbildung 1 siehe Seite 4, Zeile 10 - Zeile 18; Ansprüche 1, 4, 13 -----	1, 6, 11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. März 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

07/04/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040. Tx. 31 651 epo nl  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Andrews, M

International Publication No. WO 98/21777

No. 5111 27  
P

---

Job No.: 6310-89254

Ref.: WO 98/21777

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

INTERNATIONAL PATENT OFFICE  
WORLD ORGANIZATION FOR INTELLECTUAL PROPERTY

International patent published on  
the basis of Patent Cooperation Treaty (PCT)  
INTERNATIONAL PUBLICATION NO. WO 98/21777 A1

International Patent Classification <sup>6</sup> :	H 01 M 8/10 8/02
International Patent Filing No.:	PCT/DE97/02551
International Filing Date:	November 5, 1997
International Publication Date:	May 22, 1998
Priority	
Date:	November 11, 1996
Country:	DE
No.:	196 46 487.0

ELECTRODE-ELECTROLYTE UNIT FOR A FUEL CELL

Applicant (for all contracting states except US):	Forschungszentrum Jülich GmbH [DE/DE], D-52425 Jülich (DE)
Inventors; and Inventors/Applicants (for US only):	Hendrick Dohle [DE/DE] Cäcilienstrasse 53a, D-52249 Eschweiler (DE)  Volker Peinecke [DE/DE] Plochinger Strasse 28, D-73730 Esslingen (DE)  Ilona Busenbender [DE/DE] Hubertusstrasse 43, D-52064 Aachen (DE)  Thorsten Kels [DE/DE] Mühlenend 15, D-52428 Jülich (DE)

Agent: Werner E. König, Habsburgerallee  
23-25, D-52064 Aachen (DE)

Designated Contracting States: CA, JP, NO, US; European Patent  
(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,  
SE)

Published:  
With International Search Report.

If amendments are received before the deadline granted for revising the claims, the document will be republished.

//insert English abstract and figure//

## FOR INFORMATION ONLY

Codes for the identification of PCT contract states on the cover sheets of the documents that publish the international applications in accordance with the PCT.

AL	Albania	LT	Lithuania
AM	Armenia	LU	Luxembourg
AT	Austria	LV	Latvia
AU	Australia	MC	Monaco
AZ	Azerbaijan	MD	Republic of Moldavia
BA	Bosnia-Herzegovina	MG	Madagascar
BB	Barbados	MK	Macedonia (former Yugoslavian Republic of Macedonia)
BE	Belgium	ML	Mali
BF	Burkina Faso	MN	Mongolia
BG	Bulgaria	MR	Mauritania
BJ	Benin	MW	Malawi
BR	Brazil	MX	Mexico
BY	Belarus	MZ	Mozambique
CA	Canada	NE	Niger
CF	Central African Republic	NL	Netherlands
CG	Congo	NO	Norway
CH	Switzerland	NZ	New Zealand
CI	Côte d'Ivoire	PL	Poland
CM	Cameroon	PT	Portugal
CN	China	RO	Romania
CU	Cuba	RU	Russian Federation
CZ	Czech Republic	SD	Sudan
DE	Germany	SE	Sweden
DK	Denmark	SG	Singapore
EE	Estonia	SI	Slovenia
ES	Spain	SK	Slovakia
FI	Finland	SN	Senegal
FR	France	SZ	Swaziland
GA	Gabon	TD	Chad
GB	United Kingdom	TG	Togo
GE	Georgia	TJ	Tajikistan
GH	Ghana	TM	Turkmenistan
GN	Guinea	TR	Turkey
GR	Greece	TT	Trinidad and Tobago
HU	Hungary	UA	Ukraine
IE	Ireland	UG	Uganda
IL	Israel	US	United States of America
IS	Iceland	UZ	Uzbekistan
IT	Italy	VN	Vietnam
JP	Japan	YU	Yugoslavia
KE	Kenya	ZW	Zimbabwe
KG	Kyrgyzstan		
KP	Democratic People's Republic of Korea		
KR	Republic of Korea		
KZ	Kazakhstan		
LC	Saint Lucia		
LI	Liechtenstein		
LK	Sri Lanka		
LR	Liberia		
LS	Lesotho		

The invention pertains to an electrode-electrolyte unit for a fuel cell which consists of an electrolyte that is conductive to protons, wherein said electrolyte is provided with a catalytically active anode on one side and a catalytically active cathode on the other side, and wherein said fuel cell operates with a fuel from which protons are separated at the anode. For example, hydrogen or methanol may be used as the fuel. As electrolytes, membranes or some other solid electrolyte consisting, e.g., of a ceramic, or liquid electrolytes may be considered.

Fuel cells are systems that convert chemical energy into electrical energy. The central electrochemical element of a fuel cell is the electrode-electrolyte unit. An electrode-electrolyte unit of this type with a solid ceramic electrolyte is known from DE 40 33 286 A1, for example. Other proton-conductive solid electrolytes in the form of oxides or fluorides are proposed in DE 39 29 730 C2 = EP 0 417 464 A1.

Membrane fuel cells contain an ion-conductive membrane that is arranged between two catalytically active electrodes, i.e., the anode and cathode. For example, a polymer material is used for the membrane. It is preferred to use platinum or a platinum-ruthenium alloy for the anode material, where platinum is preferably used for the cathode material. The anode material and cathode material are either deposited onto the membrane in a wet-chemical fashion or are present in powdered form and hot-pressed together with the membrane.

Methods for manufacturing such membrane electrode units are described in DE-PS 42 41 150.

In a fuel cell, which, as indicated above, operates directly with methanol, or a so-called direct methanol fuel cell, or another fuel, where protons are separated at the anode of the membrane electrode unit, the protons pass through the electrolyte layer and react on the cathode side with the oxygen supplied at this location so that water is formed. Fuel cells that use hydrogen operate analogously.

One disadvantage of known fuel cells is that besides the ions, hydrogen sheaths of the hydrogen ions or part of the fuel are also able to pass through the electrolyte. In methanol-operated fuel cells, methanol molecules are able to pass through the electrolyte.

The disadvantage can be seen from the fact that the methanol not only contaminates the cathode so that the cell voltage is reduced, but also the oxidizable portion of the methanol on the anode is reduced so that the fuel efficiency of the fuel cell is decreased.

In hydrogen fuel cells, the drying of the anode occurs due to water entrainment such that the capacity of the fuel cell is reduced. Consequently, it is required to increase the humidity of the hydrogen.

Prior attempts to solve the problem of methanol diffusion in direct methanol fuel cells consisted, in part, of improving the anode kinetics, e.g., by means of a corresponding activity of the anode to convert completely the methanol on the anode such that a low methanol

concentration is adjusted at the anode/electrolyte interface. These attempts were intended to reduce the methanol quantity that penetrates and passes through the electrolyte layer. However, no anode structures which are able sufficiently to prevent the diffusion of methanol under all operating conditions have been disclosed thus far.

The invention is based on the objective of disclosing an electrode-electrolyte unit of the initially described type in which water or the fuel used cannot pass through the electrolyte layer.

According to the invention, this objective is attained by dividing the electrolyte into two electrolyte layers, between which is arranged one or more blocking layers of a non-porous or closed pore material that absorbs protons on one side and emits protons on the other side and that is impervious to all other materials.

Depending on the respective requirements, the electrolyte layers may have the same thickness or different thicknesses and consist of the same material, e.g., a polymer material, or of different materials.

The blocking layer is particularly impervious to methanol and water. A palladium-silver alloy proved to be a suitable material for the blocking layer.

The silver portion of the alloy is preferably at least 25 wt%. The hydrogen ions (protons) practically are able to diffuse through this blocking layer with little resistance by recombining into hydrogen on one side, where the hydrogen subsequently passes through the blocking layer and dissociates again on the opposite side, while other materials of larger molecule size, particularly, water and methanol, are retained. The released electrons migrate back to the side that absorbs the protons.

A film with a thickness between 5 and 50  $\mu\text{m}$  is preferably utilized as the blocking layer.

In one advantageous embodiment of the invention, both sides of the blocking layer are coated with a catalytically active porous layer that has a highly effective surface area.

In this case, the porous layer on the side that faces the anode has the function of dissolving a sufficient quantity of hydrogen, with the porous layer on the side that faces the cathode causing the electrochemically active surface to be increased.

This porous layer or these porous layers can be conventionally applied, e.g., by means of electrochemical deposition, or are present in the form of a powder that is applied onto the blocking layer. A palladium-silver alloy, platinum, a platinum-ruthenium alloy or one or more elements of Group VIII of the periodic table or their alloys may be considered as the material for the porous layer.

The composite blocking layer is then conventionally combined with the other elements of the electrode-electrolyte unit, e.g., as described for several variations of membrane electrode units in the aforementioned publication.

In another advantageous embodiment of the electrode-electrolyte unit according to the invention, in particular, for membrane fuel cells, specifically for hydrogen-oxygen fuel cells, the blocking layer is realized with sufficient thickness that it significantly contributes to the mechanical stability of the electrode-electrolyte unit. Preferred values are between 10 and 50  $\mu\text{m}$ , which make it possible to maintain very thin (5-20  $\mu\text{m}$ ) adjacent polymer layers such that their proton conductivity is favorably influenced. If no blocking layer is provided, particularly in thin polymer membranes, the problem arises that oxygen will be able to diffuse from the cathode to the anode, thereby decreasing the capacity of the fuel cell.

The invention is described in greater detail below with reference to an embodiment of a membrane fuel cell. The enclosed drawing shows:

Figure 1, the schematic structure of a membrane fuel cell, and

Figure 2, a schematic representation of the processes that occur on and in the blocking layer of the membrane electrode unit.

The electrode-electrolyte unit according to the invention, in this case, a membrane electrode unit 1 as shown in Figure 1, is adjacent to the anode chamber 2, to which a methanol-water mixture is supplied as the fuel. The methanol reaches the anode 3, where hydrogen ions (protons), electrons and carbon dioxide are formed due to the anode reaction

//insert a//

The electrons are carried off into an external (load) circuit on the anode by a current distributor (not shown) and supplied to the cathode. The hydrogen ions pass through an adjacent electrolyte layer that consists of a polymer membrane 4, where methanol and water are also entrained. Methanol and water are retained by an adjacent blocking layer 5 according to the invention which consists of a palladium-silver alloy, through which the protons are able to diffuse (see the aforementioned function that is also described above or again in greater detail below).

Adjacent to the blocking layer 5, a conventional polymer membrane 6 is arranged through which the hydrogen ions reach a cathode 7 on which they react with the oxygen supplied to the cathode 7 in the cathode chamber 8.

The membrane electrode unit 1 is manufactured as described below:

A rough and microporous palladium-silver structure with a layer thickness of approximately 3  $\mu\text{m}$  is respectively applied to both sides of a thin palladium-silver film (approximately 5  $\mu\text{m}$ ) by means of electrochemical deposition. These porous layers 5a, 5b are indicated in Figure 2 on either side of the blocking layer 5. The porous structure is desirable for



respectively making available a large surface area for the two required electrochemical reactions and for forming region that is conductive to electrons as well as ions.

This intermediate layer is now coated with a polymer that is conductive to ions on both sides. For this purpose, a solution of the polymer in a water-alcohol mixture is slowly and evenly sprayed onto the porous layer with a spray gun. Nitrogen may be used as the spraying gas. The polymer layer ensures a strong bond of the ion-conductive polymer to the surface of the intermediate layer because it fills in the porous intermediate spaces on the surface of the porous layer. After a drying process, the other side of the intermediate layer is treated in the same way.

After drying the second side, this blocking layer-polymer composite (thickness approximately 10-15  $\mu\text{m}$ ) is connected to two polymer membranes 4 and 6 by means of a hot-pressing method in order to form the membrane according to the invention. The composite is inserted between two polymer membranes 4 and 6 (respective thickness approximately 50  $\mu\text{m}$ ) and compressed by applying pressure at a suitable temperature. Favorable processing parameters are a pressure of 200 bar, temperature of 130EC and pressing time of 10 minutes.

This membrane with a blocking layer can now be used in a conventional membrane electrode unit by similarly providing the membrane with a cathode.

The functional mechanism of the blocking layer is described in greater detail below with reference to Figure 2:

On the side that faces the anode 3, the hydrogen ions  $2\text{H}^+$  (protons) arriving from the anode 3 recombine to form hydrogen  $\text{H}_2$  (reduction), which diffuses through the palladium-silver film on the surface of the blocking layer 5, in particular, in the upper porous layer 5a. On the opposite surface (porous layer 5b), when it emerges, the hydrogen dissociates again into hydrogen ions  $2\text{H}^+$  (oxidation), whereby the free electrodes of the blocking layer composite which are trapped on the anode side are again released. The released electrons  $2\text{e}^-$  migrate back to the anode side through the metal blocking layer 5.

In simpler terms, the intermediate layer represents an auxiliary electrochemical system in which an oxygen transport and an oppositely directed electron transport take place between an auxiliary cathode (porous layer 5a--reduction of hydrogen ions) and an auxiliary anode (porous layer 5b--oxidation of hydrogen).

This principle ensures that only hydrogen ions are able to reach the cathode of the fuel cell.

### Claims

1. Electrode-electrolyte unit for a fuel cell, consisting of an electrolyte that is conductive to protons, wherein said electrolyte is provided with a catalytically active anode (3) on one side and with a catalytically active cathode (7) on the other side, and wherein said fuel cell operates

with a fuel from which protons are separated on the anode (3), characterized by the fact that the electrolyte is divided into two electrolyte layers (4, 6), between which is arranged a single- or multi-layer blocking layer (5) of a non-porous or closed pore material that absorbs protons on one side and emits protons on the other side and is impervious to all other materials.

2. Electrode-electrolyte unit according to Claim 1, characterized by the fact that the blocking layer (5) consists of a palladium-silver alloy.

3. Electrode-electrolyte unit according to Claim 2, characterized by the fact that the silver portion of the alloy is at least 25 wt%.

4. Electrode-electrolyte unit according to one of the preceding claims, characterized by the fact that the blocking layer (5) consists of a film.

5. Electrode-electrolyte unit according to Claim 4, characterized by the fact that the film has a thickness between 5 and 50  $\mu\text{m}$ .

6. Electrode-electrolyte unit according to one of the preceding claims, characterized by the fact that both sides of the blocking layer (5) are coated with a catalytically active porous layer (5a, 5b) that has a highly effective surface.

7. Electrode-electrolyte unit according to Claim 6, characterized by the fact that the porous layer (5a, 5b) is applied by means of electrochemical deposition.

8. Electrode-electrolyte unit according to Claim 6, characterized by the fact that the porous layer (5a, 5b) is present in the form of a powder that is applied to the blocking layer (5).

9. Electrode-electrolyte unit according to one of Claims 6-8, characterized by the fact that the porous layer (5a, 5b) has a thickness between 1 and 20  $\mu\text{m}$ .

10. Electrode-electrolyte unit according to one of Claims 6-9, characterized by the fact that the porous layer (5a, 5b) consists of a palladium-silver alloy.

11. Electrode-electrolyte unit according to one of Claims 6-9, characterized by the fact that the porous layer (5a, 5b) consists of platinum.

12. Electrode-electrolyte unit according to one of Claims 6-9, characterized by the fact that the porous layer (5a, 5b) consists of a platinum-ruthenium alloy.

13. Electrode-electrolyte unit according to one of Claims 6-9, characterized by the fact that the porous layer (5a, 5b) consists of one or more elements of the Group VIII of the periodic table or their alloys.

//insert 2 pages of figures//

//insert English translation of international search report//